

AA

alt. Ver. g. m. d.  
NR

17

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/063285 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G01N 23/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01178

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Februar 2002 (05.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 05 528.5 7. Februar 2001 (07.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEUERMANN,  
Thomas [DE/DE]; R. 4.21, 68161 Mannheim (DE).  
TELES, Joaquim, Henrique [PT/DE]; Reiherstr. 29 a,  
67166 Otterstadt (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu  
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR THE ONLINE DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ONLINE-BESTIMMUNG VON WASSERSTOFFPEROXID

(57) Abstract: The invention relates to a method for the online determination of the hydrogen peroxide content in a mixture formed during a chemical reaction. The inventive method comprises the following steps: (1) at least one reagent is added to the mixture containing hydrogen peroxide, forming a substance, said reagent combined with hydrogen peroxide being suitable for the formation of a substance which can be detected by means of optical methods, and (2) the content of the substance is determined by measuring its specific absorption in a wavelength range which is suitable therefor.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Online-Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid in einem bei einer chemischen Umsetzung anfallenden Gemisch, welches wenigstens die folgenden Stufen umfaßt: (1) Versetzen des Wasserstoffperoxid-enthaltenden Gemischs mit wenigstens einem Reagenz, welches mit Wasserstoffperoxid zur Bildung einer mit optischen Methoden detektierbaren Substanz geeignet ist, unter Bildung der Substanz, (2) Bestimmung des Gehalts der Substanz durch Messung ihrer spezifischen Absorption in einem dafür geeigneten Wellenlängenbereich.

WO 02/063285 A2

BEST AVAILABLE COPY

---

## Verfahren zur Online-Bestimmung von Wasserstoffperoxid

---

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Online-Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid in einem bei einer chemischen Umsetzung anfallenden Gemisch sowie ein dieses Verfahren integrierendes Verfahren zur Oxidation eines Alkens mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Zeolithkatalysators.

Der Umsatz von Edukten chemischer Synthesen wird in der Regel über ihren Gehalt in der Syntheselösung, bzw. den Syntheseaustrag bestimmt. Insbesondere bei kontinuierlich durchgeführten Reaktionen ist es oft wünschenswert den Umsatz eines oder mehrerer Edukte innerhalb enger Grenzen zu halten. Dazu ist es notwendig, während des Syntheseverfahrens in bestimmten zeitlichen Abständen Proben aus diesem zu entnehmen und den Gehalt des jeweiligen Edukts zu ermitteln. Wird im Austrag ein vom optimalen Sollwert abweichender Restgehalt an Edukt bestimmt, so können beispielsweise die Zugabe der Edukte neu geregelt, oder die Reaktionsbedingungen (z.B. Temperatur oder pH-Wert) angepaßt werden, um den Umsatz wieder auf den gewünschten Sollwert einzustellen.

Einen besonders wichtigen Fall bilden Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid.

Um den Gehalt von Wasserstoffperoxid in einem bei einer chemischen Umsetzung anfallenden Gemisch zu bestimmen, stehen dem Fachmann in der Regel eine Vielzahl von analytischen Methoden zur Verfügung. Grundsätzlich läßt sich Wasserstoffperoxid unter Ausnutzung seiner oxidierenden als auch reduzierenden Eigenschaften sowohl quantitativ als auch qualitativ bestimmen.

30

Qualitativ läßt sich Wasserstoffperoxid beispielsweise durch die Reaktion mit einer Titan(IV)-oxidsulfat-Lösung nachweisen. Infolge der Bildung eines Titan(IV)-Peroxykomplexes

tritt dabei eine intensive Gelbfärbung auf. Als qualitativer Nachweis dient auch die Reaktion mit Kaliumdichromatlösung und verdünnter Schwefelsäure, infolge derer eine Blaufärbung der Reaktionslösung auftritt.

- 5 Die quantitative Bestimmung hingegen erfolgt beispielsweise durch die dem Fachmann hinreichend bekannte oximetrische Titration mit folgenden Reagenzien: Kaliumpermanganat, Natriumjodid oder Cer(IV)-sulfat.

- 10 Nachteilig bei der Analyse von Wasserstoffperoxid wirken sich in der Analyselösung. möglicherweise vorhandene organische Hydroperoxide beispielsweise Hydroperoxypropanole aus, denn auch sie reagieren mit  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaI}$  und Cer(IV)-sulfat.

Ebenfalls problematisch ist die Bestimmung von Wasserstoffperoxid, wenn die zu bestimmende Menge sehr gering, d.h. in der Regel unter 1 Gew.-%, ist.

- 15 Ein weiteres Problem tritt auf, wenn das Gemisch, in welchem der Gehalt von Wasserstoffperoxid bestimmt werden soll, sehr komplexer Natur ist, d.h., wenn in der Analyselösung neben der zu bestimmenden Substanz noch weitere Substanzen vorhanden sind. Hier sind z.B. weitere nicht umgesetzte Edukte sowie neben dem Hauptprodukt  
20 anfallende Nebenprodukte zu nennen.

- So kann eine Wasserstoffperoxid-Bestimmung in Syntheselösungen mit niedriger Konzentration von Wasserstoffperoxid oder/und komplexer Natur in der Regel nicht direkt durch Messungen wie optische Absorption, Reflexion oder Emission, beispielsweise  
25 Fluoreszenz oder Phosphoreszenz, durchgeführt werden.

- Weiterhin scheitert die Messung der Absorption von Wasserstoffperoxid im Nah-Infrarot-Bereich, z.B. die FT-NIR-Spektroskopie im Bereich von  $4631$  bis  $5140 \text{ cm}^{-1}$ , neben den oben genannten Gründen, auch an der Interferenz von Wasser und organischen  
30 Hydroperoxiden.

Auch die Messung der Absorption von Wasserstoffperoxid im Ultravioletten-Bereich, z.B. die Messung der UV-Absorption bei 254 oder 280 nm ist nur geeignet, um die Konzentration von Wasserstoffperoxid in Wasser/Methanol-Lösungen zuverlässig zu bestimmen. Sind jedoch in der Syntheselösung organische Hydroperoxide vorhanden, so ist eine zuverlässige Analyse von Wasserstoffperoxid nach dieser Methode nicht mehr möglich.

Kolorimetrische Methoden eignen sich hingegen gut zur selektiven Bestimmung von Wasserstoffperoxid in Syntheselösungen mit komplexer Natur und/oder geringem Gehalt von Wasserstoffperoxid. Bei ihrer Durchführung wird durch Umsetzung der zu untersuchenden Probe mit einem geeigneten Reagenz eine Substanz hergestellt, welche im UV/VIS-Bereich des Spektrums absorbiert oder fluoresziert und somit bestimmbar ist.

Beispielsweise beruht die Bestimmung von Wasserstoffperoxid über die sogenannte "Enzymatische Methode mit Peroxidase" auf der Oxidation eines Leucofarbstoffs (beispielsweise Leuco-Kristallviolett) durch das zu bestimmende Wasserstoffperoxid. Katalysiert wird diese Reaktion durch eine Peroxidase (z.B. Rettich-Peroxidase Typ II, EC-Nr. 1.11.1.7, (AS-Reg.-Nr. 9003-99-0). Im Anschluß wird der gebildete Farbstoff photometrisch, z.B. bei 596 nm im Falle von Leuco-Kristallviolett, bestimmt. Diese Methode ist spezifisch für Wasserstoffperoxid. Lediglich Hydroperoxide, welche in Lösung ausgesprochen leicht Wasserstoffperoxid abspalten, führen zu Interferenzen. Ausführlich ist diese Methode in H.U. Bergmeyer, „Methoden der enzymatischen Analyse“, 3. Aufl., Bd. II, S. 2297ff., Verlag Chemie, Weinheim (1974) beschrieben.

Auch die sogenannte "Titansulfat-Methode" eignet sich zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung von Wasserstoffperoxid in Anwesenheit von organischen Hydroperoxiden. Negativ beeinflusst wird dieser Nachweis nur durch Hydroperoxide, welche in saurem Medium dazu neigen Wasserstoffperoxid abzuspalten (z.B. Hemiperacetale). Diese Methode basiert auf dem durch die Umsetzung von vorhandenem Wasserstoffperoxid mit einem Titan(IV)-Reagenz (beispielsweise Titanylsulfat, Titan(IV)chlorid oder auch Kaliumtitanylloxalat) entstehenden, gelb gefärbten Titanylperoxo-Komplex. Dieser weist bei etwa 408 nm eine starke Absorption auf. Details zur Durchführung dieser Methode

können der Literatur beispielsweise bei Kakáč, Z. Vejdelek, „*Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen*“, Band 1, S. 92ff., Verlag Chemie, Weinheim (1974) bzw. in G. M. Eisenberg. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* (1943) 15, 327 und den darin zitierten Literaturstellen entnommen werden.

5

Diese Methode eignet sich, wie auch im Artikel von C. B. Allsopp in „*Analyst*“ (1941) 66, 371 beschrieben, zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich von bis zu  $10^{-5}$  N.

- 10 Eine dritte kolorimetrische und ebenfalls für die selektive Bestimmung von Wasserstoffperoxid geeignete Methode stellt die sogenannte "Cobalt-Hydrogencarbonat-Methode" dar. Diese beruht auf der Reaktion von Wasserstoffperoxid mit Co(II)-Ionen unter Bildung eines gefärbten Cobalt-Peroxo-Komplexes. Dieser absorbiert bei etwa 260 nm sehr stark. Eine genaue Beschreibung dieser Methode findet man in der dem Fachmann
- 15 bekannten Literatur, beispielsweise in Masschelen, W. „*Spectrophotometric Determination of Residual Hydrogen Peroxide*“, Water and Sewerage Works, p. 69, August 1977.

- Einerseits ist die Empfindlichkeit dieser Methode zwar sehr hoch, so daß damit beispielsweise Wasserstoffperoxidkonzentrationen von etwa 0.02 ppm nachgewiesen
- 20 werden können. Andererseits absorbieren bestimmte Verbindungen, welche beispielsweise als Nebenprodukte der Oxidation von Propylen mit Wasserstoffperoxid entstehen (z.B. Aceton, mit cut-off bei einer Wellenlänge von  $\lambda_c < 330$  nm), auch in diesem Bereich und interferieren somit mit der Wasserstoffperoxidbestimmung. Dies ist vor allem bei besonders geringen Konzentrationen von Wasserstoffperoxid von etwa  $< 100$  ppm  $H_2O_2$
- 25 problematisch.

- Bei der Durchführung solcher Reaktionen, wie beispielsweise der Oxidation eines Alkens mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Zeolith-Katalysators, soll eine optimale Ausbeute erzielt werden, aber gleichzeitig muß eine sichere Beherrschung der Reaktion
- 30 gewährleistet sein. Dazu ist es notwendig, die Wasserstoffperoxid-Konzentration online zu verfolgen.

In der Regel kann ein Analyseverfahren, dessen Endpunkt sich photometrisch indizieren läßt, auch mittels automatisierter Analyseeinrichtungen durchgeführt werden. Ihr Einsatz im Rahmen eines Syntheseverfahrens erfolgte bisher häufig getrennt von der zur  
5 Auswertung oder Prozeßsteuerung verwendeten Datenverarbeitungsanlage und ist, wenn überhaupt, nur indirekt mit dieser gekoppelt, sozusagen "offline".

Die bisher eingesetzten „offline“ anzuwendenden Analysemethoden zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid im Rahmen von laufenden Syntheseverfahren sind dahingehend  
10 nachteilig, daß es zu einer zeitlichen Verzögerung zwischen der Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid sowie der daraus als notwendig resultierenden Anpassung der Synthesebedingungen kommt.

Aufgrund dieser zeitlichen Verzögerung können die Synthesebedingungen nicht schnell  
15 genug an den veränderten Gehalt an Wasserstoffperoxid angepaßt werden. Die Synthese verläuft also für diesen Zeitraum bis zur Anpassung nicht optimal. Während dieser Zeit können beispielsweise vermehrt unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Diese verringern wiederum die Ausbeute an dem eigentlichen Produkt und erschweren dessen Aufarbeitung.

20 Aus den genannten Gründen ist es bisher weitgehend unmöglich, die Wirtschaftlichkeit von Syntheseverfahren, wie beispielsweise die Oxidation von Alkenen mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit eines Katalysators, durch ein Monitoring der Wasserstoffperoxidkonzentration, hinsichtlich der Ausbeute und Reinheit des Produkts zu verbessern.

25 Zum anderen erscheint es vor allem bei zu exothermen Zersetzungsreaktionen neigenden Edukten, wie Wasserstoffperoxid, aus sicherheitstechnischen Überlegungen heraus bedenklich zu sein, ihren Gehalt im Syntheseaustrag über eine gewisse Zeitspanne unkontrolliert zu lassen. Durch nicht umgesetztes und somit im Syntheseaustrag  
30 vorliegendes Wasserstoffperoxid kann es beispielsweise bei der sich anschließenden Aufarbeitung des Produkts zu sicherheitstechnisch unerwünschten Situationen, wie explosiven Zersetzungsreaktionen kommen.

Somit wäre es vorteilhaft, insbesondere im Fall von Batch- oder Semibatch-Reaktionen eine Online-Überwachung der Wasserstoffperoxid-Konzentration in der Hand zu haben, um zu vermeiden, daß sich unzulässig hohe Konzentrationen an Wasserstoffperoxid, die  
5 ein sicherheitstechnisches Risiko darstellen, aufpegeln können.

Im Falle einer Oxidation in einem kontinuierlichen Reaktor ist es wichtig, den Restgehalt (und somit auch den Umsatz) an Wasserstoffperoxid möglichst zeitnah zu verfolgen und durch Änderung der Reaktionsbedingungen (z.B. Temperatur, pH-Wert oder  
10 Eduktmengen) diesen innerhalb vordefinierter Grenzen zu halten. Auch dies könnte durch eine geeignete Online-Bestimmung erreicht werden.

Ganz besonders wichtig wäre eine Online-Bestimmung des Wasserstoffperoxid-Gehalts, wenn die Oxidationsreaktion kontinuierlich in Anwesenheit eines Katalysators  
15 durchgeführt wird, dessen katalytische Aktivität nicht konstant ist (z.B. wegen einer Deaktivierung des Katalysators). Um in diesem Fall einen vorgegebenen Sollwert für den Restgehalt an Wasserstoffperoxid einzuhalten, ist es unerlässlich, die Reaktionsbedingungen laufend anzupassen, um die sich ändernde katalytische Aktivität zu kompensieren.

20 Somit bestand eine Aufgabe der Erfindung darin, ein Verfahren zur Online-Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid, sowie ein dieses Verfahren integrierendes Verfahren zur Oxidation von Alkenen mit Wasserstoffperoxid bereitzustellen, durch welche die oben aufgeführten Nachteile vermieden werden.

25 Daher betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Online-Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid in einem bei einer chemischen Umsetzung anfallenden Gemisch, welches wenigstens die folgenden Stufen umfaßt:

- 30 (1) Versetzen des Wasserstoffperoxid enthaltenden Gemischs mit wenigstens einem Reagenz, welches mit Wasserstoffperoxid zur Bildung einer mit

- 7 -

optischen Methoden detektierbaren Substanz geeignet ist, unter Bildung der Substanz,

- 5 (2) Bestimmung des Gehalts der Substanz durch Messung ihrer spezifischen Absorption in einem dafür geeigneten Wellenlängenbereich,

sowie ein dieses Verfahren integrierendes Verfahren zur Oxidation von Alkenen mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit eines Katalysators.

- 10 Unter dem Begriff "Online-Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid", wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, werden sämtliche Verfahrens-, bzw. Geräteanordnungen von zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid geeigneten Geräten verstanden, welche in direkter Weise mit wenigstens einer Datenverarbeitungsanlage in Verbindung stehen und über welche es möglich ist, regulierend in einen Syntheseprozess  
15 einzugreifen. Eine im Rahmen dieser Erfindung bevorzugte Vorrichtung zur „Online-Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid wird in der DE 101 211 94.5 der Anmelderin beschrieben.

- Der Ausdruck "in direkter Weise" umfaßt dabei alle dem Fachmann bekannten Arten, in  
20 welchen ein Gerät mit wenigstens einer Datenverarbeitungsanlage in Verbindung stehen kann. Diese Verbindung kann beispielsweise über weitere dem Fachmann bekannte Geräte erfolgen. Diese sind in der Lage, die von der Geräteanordnung zur Bestimmung ausgehenden Signale beispielsweise zu empfangen, zu verstärken, zu wandeln oder anderweitig zu modulieren. Weiterhin können sie sowohl untereinander, als auch mit der  
25 Geräteanordnung zur Bestimmung sowie mit der wenigstens einen Datenverarbeitungsanlage über handelsübliche Kabelverbindungen, Infrarotschnittstellen oder ähnlichen, zur Weiterleitung von Signalen geeigneten Mitteln, verbunden sein.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt die Geräteanordnung zur Online-  
30 Bestimmung von Wasserstoffperoxid mindestens eine Probenentnahmevorrichtung zur Entnahme einer Probe aus dem im Laufe der Synthese anfallenden Reaktionsgemisch, wenigstens eine Geräteanordnung zur Aufbereitung der Probe sowie wenigstens eine



Vorrichtung, welche geeignet ist, die spezifische Absorption der Probe in einem dafür geeigneten Wellenlängenbereich zu bestimmen. Die in Rede stehende Geräteanordnung umfaßt wenigstens ein, mit den eben aufgeführten Vorrichtungen in Verbindung stehendes Gerät, welches geeignet ist, die Steuerfunktion der einzelnen Geräte zu übernehmen, um so deren Betriebsablauf zu koordinieren.

Zur Prozeßsteuerung der Syntheseanlage werden die von der Geräteanordnung zur Online-Bestimmung von Wasserstoffperoxid ermittelten Daten über wenigstens eine mit dieser Geräteanordnung in Verbindung stehenden Datenverarbeitungsanlage ausgewertet und in Steuerbefehle für die Prozeßsteuerung der Syntheseanlage umgewandelt. Diese Steuerbefehle können sodann an die mit der wenigstens einen Datenverarbeitungsanlage in Verbindung stehende Prozesssteuerung der Syntheseanlage (Prozeßleitsystem) weitergeleitet werden.

Ein typischerweise in vorliegendem Verfahren eingesetztes Gemisch umfaßt wenigstens die bei der hier in Rede stehenden Umsetzung entstehenden Produkte, Zwischenprodukte, Nebenprodukte und Edukte, wie Wasserstoffperoxid.

Chemische Umsetzungen, welche das zur Bestimmung von Wasserstoffperoxid mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens anfallende Gemisch hervorbringen, können alle dem Fachmann bekannten chemischen Reaktionen sein, bei welchen Wasserstoffperoxid beispielsweise als Edukt eingesetzt wird oder auch als Neben- oder Zwischenprodukt entstehen kann.

Um den Gehalt von Wasserstoffperoxid im Rahmen der vorliegenden Erfindung bestimmen zu können, wird das anfallende Gemisch zunächst mit wenigstens einem Reagenz versetzt, welches mit Wasserstoffperoxid eine mit optischen Methoden detektierbare Substanz bildet.

Reagenzien mit der oben genannten Eigenschaft sind grundsätzlich alle dem Fachmann für diesen Zweck bekannten Verbindungen. Sie können sowohl einzeln, als auch in einem Gemisch miteinander oder zusammen mit weiteren Verbindungen eingesetzt werden.

Weitere Verbindungen können beispielsweise stabilisierende oder lösende Zusätze aufweisen.

Allgemein beruht die Bildung der Substanz darauf, daß das Reagenz mit  
5 Wasserstoffperoxid einen Komplex oder eine Verbindung bildet, welche mit Hilfe optischer Methoden detektiert werden kann. Dabei kann der Gehalt der Substanz und damit der Gehalt von Wasserstoffperoxid im Vergleich mit einem jeweils geeigneten Standard ermittelt werden.

- 10 Bevorzugt wird das wenigstens eine Reagenz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Metallen der IV. bis IX. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.

Weiterhin bevorzugt wird das wenigstens eine Reagenz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Titan, Cobalt, Chrom, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal  
15 enthaltende Verbindungen.

Beispielhaft können in diesem Zusammenhang folgende Reagenzien eingesetzt werden: Titan(IV)-Verbindungen wie Titanylsulfat, Cobalt(II)salze, beispielsweise Cobalt(II)sulfat oder Cobaltbicarbonat, Molybdän(VI)-Salze, beispielsweise Ammoniummolybdat,  
20 Vanadiumsalze, wie Vanadylsulfat, etc.

Besonders bevorzugt wird als Reagenz Titanylsulfat oder Cobalt(II)sulfat eingesetzt.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das  
25 wenigstens eine Reagenz einen Leuco-Farbstoff und eine Peroxidase.

Unter dem Begriff "Leuco-Farbstoff" wird im Rahmen der Erfindung jeder Farbstoff verstanden, dessen oxidierte Form eine schwächere oder stärkere oder andere, z.B. bezüglich der Absorptionswellenlänge verschobene spezifische Absorption im optischen  
30 Spektrum aufweist, als dessen reduzierte Form.

Bevorzugt wird hierbei Leucokristallviolett (Tris-(4-dimethylaminophenyl)-methan), Leucomalachitgrün (Bis-(4-dimethylaminophenyl)-phenylmethan), o-Dianisidin sowie Acridiniumsalze, wie z.B. 10-Methyl- $\alpha$ -(p-formylphenyl)-acridiniumcarboxylat und Purpurogallin eingesetzt.

5

Besonders bevorzugt wird Leucokristallviolett (Tris-(4-dimethylaminophenyl)-methan) oder Purpurogallin eingesetzt.

Die Bildung einer, durch optische Methoden detektierbaren Substanz verläuft bei der  
10 Reaktion von Wasserstoffperoxid mit dem jeweiligen Leuco-Farbstoff über eine Elektronenübertragungsreaktion, welche durch eine Peroxidase katalysiert wird. Der Leuco-Farbstoff wird dabei oxidiert. Die oxidierte Form des Leuco-Farbstoffes absorbiert sodann bei einer für sie spezifischen Wellenlänge und kann somit mit Hilfe optischer Methoden detektiert werden. Auch hier kann durch Vergleich mit einem jeweils geeigneten  
15 Standard der Gehalt an oxidiertem Leuco-Farbstoff und somit der Gehalt von Wasserstoffperoxid bestimmt werden.

Als Peroxidase eignet sich für diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beispielsweise Peroxidasen Typ II (aus Rettich = horseradish), die kommerziell verfügbar  
20 sind.

Grundsätzlich kann die durch die Reaktion von zu bestimmendem Wasserstoffperoxid mit dem jeweiligen Reagenz entstehende Substanz aufgrund ihrer spezifischen Absorption in einem für sie jeweils geeigneten Wellenlängenbereich mit Hilfe jeweils geeigneter  
25 optischer Methoden detektiert werden.

Grundsätzlich können alle dem Fachmann bekannten optischen Methoden zur Detektion von einer in einem bestimmten Wellenbereich absorbierenden Substanz verwendet werden.

30 Beispielhaft zu nennen sind hier UV-, UV/VIS-, VIS-, IR-, NIR-, Raman- Spektroskopie. Dabei kann entweder die Absorption (bzw. Transmission), die Reflexion oder die Fluoreszenz ermittelt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung erfolgt die Bestimmung des Gehalts der Substanz durch Messung ihrer spezifischen Absorption und/oder Fluoreszenz im UV/VIS-Bereich des Spektrums.

5

Bei den im Rahmen der vorliegenden Erfindung zur Detektion geeigneten Geräten handelt es sich im allgemeinen um handelsübliche Spektrometer für den jeweiligen Wellenlängenbereich, bevorzugt um im UV/VIS-Bereich arbeitende Spektrometer.

- 10 Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Oxidation eines Alkens, welches die Umsetzung des Alkens mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise eines Zeolith-Katalysators umfaßt. Hierbei wird während der Umsetzung der Gehalt von Wasserstoffperoxid im Umsetzungsgemisch online mittels des oben beschriebenen Verfahrens bestimmt.

15

Unter dem Begriff „Alken“, wie er im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwendet wird, werden sämtliche Verbindungen verstanden, die mindestens eine C-C-Doppelbindung aufweisen.

- 20 Als Beispiele für solche organischen Verbindungen mit mindestens einer C-C-Doppelbindung seien folgende Alkene genannt:

Ethen, Propen, 1-Buten, 2-Buten, Isobuten, Butadien, Pentene, Piperylen, Hexene, Hexadiene, Heptene, Octene, Diisobuten, Trimethylpenten, Nonene, Dodecen, Tridecen, Tetra- bis  
25 Eicosene, Tri- und Tetrapropen, Polybutadiene, Polyisobutene, Isoprene, Terpene, Geraniol, Linalool, Linalylacetat, Methylencyclopropan, Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Cyclohepten, Vinylcyclohexan, Vinyloxiran, Vinylcyclohexen, Styrol, Cycloocten, Cyclooctadien, Vinylnorbornen, Inden, Tetrahydroinden, Methylstyrol, Dicyclopentadien, Divinylbenzol, Cyclododecen, Cyclododecatrien, Stilben, Diphenylbutadien, Vitamin A,  
30 Betacarotin, Vinylidenfluorid, Allylhalogenide, Crotylchlorid, Methallylchlorid, Dichlorbuten, Allylalkohol, Methallylalkohol, Butenole, Butendiole, Cyclopentendiole,

- 12 -

Pentenole, Octadienole, Tridecenole, ungesättigte Steroide, Ethoxyethen, Isoeugenol, Anethol, ungesättigte Carbonsäuren wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Vinyllessigsäure, ungesättigte Fettsäuren, wie z.B. Ölsäure, Linolsäure, Palmitinsäure, natürlich vorkommende Fette und Öle.

5

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren Alkene verwendet, die 2 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten. Besonders bevorzugt werden Ethen, Propen und Buten umgesetzt. Insbesondere bevorzugt wird Propen umgesetzt.

- 10 Das zur Umsetzung mit einem Alken im Rahmen der Erfindung verwendete Wasserstoffperoxid kann dabei beispielsweise mit Hilfe des Anthrachinonverfahrens hergestellt werden, nach dem praktisch die gesamte Menge des weltweit produzierten Wasserstoffperoxids hergestellt wird. Dieses Verfahren beruht auf der katalytischen Hydrierung einer Anthrachinon-Verbindung zur entsprechenden Anthrahydrochinon-
- 15 Verbindung, nachfolgender Umsetzung derselben mit Sauerstoff unter Bildung von Wasserstoffperoxid und anschließender Abtrennung des gebildeten Wasserstoffperoxids durch Extraktion. Der Katalysezyklus wird durch erneute Hydrierung der rückgebildeten Anthrachinon-Verbindung geschlossen.
- 20 Einen Überblick über das Anthrachinonverfahren gibt „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, 5. Auflage, Band 13, Seiten 447 bis 456.

- Ebenso ist es denkbar, zur Wasserstoffperoxidgewinnung Schwefelsäure durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung in
- 25 Peroxodischwefelsäure zu überführen. Die Hydrolyse der Peroxodischwefelsäure führt dann auf dem Weg über Peroxoschwefelsäure zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure, die damit zurückgewonnen wird.

- Möglich ist selbstverständlich auch die Darstellung von Wasserstoffperoxid aus den
- 30 Elementen.

- Vor dem Einsatz von Wasserstoffperoxid im erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, beispielsweise eine kommerziell erhältliche Wasserstoffperoxid-Lösung von unerwünschten Ionen zu befreien. Dabei sind unter anderem Methoden denkbar, wie sie beispielsweise in der WO 98/54086, in der DE-A 42 22 109 oder in der WO 92/06918 beschrieben sind. Ebenso
- 5 kann mindestens ein Salz, das in der Wasserstoffperoxid-Lösung enthalten ist, durch eine Vorrichtung aus der Wasserstoffperoxid-Lösung mittels Ionenaustausch entfernt werden, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Vorrichtung mindestens ein nicht-saures Ionenaustauscherbett mit einer Strömungsquerschnittsfläche  $F$  und einer Höhe  $H$  aufweist, wobei die Höhe  $H$  des Ionenaustauscherbettes kleiner oder gleich  $2,5 \cdot F^{1/2}$  und
- 10 insbesondere kleiner oder gleich  $1,5 \cdot F^{1/2}$  ist. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung können prinzipiell alle nicht-sauren Ionenaustauscherbetten mit Kationenaustauscher und/oder Anionenaustauscher eingesetzt werden. Auch innerhalb eines Ionenaustauscherbettes können Kationen- und Anionenaustauscher als sogenannte Mischbetten verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden
- 15 Erfindung wird nur ein Typ von nicht-sauren Ionenaustauschern eingesetzt. Weiter bevorzugt ist der Einsatz eines basischen Ionenaustauschers, besonders bevorzugt der eines basischen Anionenaustauschers und weiter besonders bevorzugt der eines schwach basischen Anionenaustauschers.
- 20 Bezüglich der im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbaren Zeolith-Katalysatoren existieren keine besonderen Beschränkungen.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, die Mikroporen aufweisen, die vorzugsweise kleiner als ungefähr 0,9 nm

25 sind. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W. M. Meier, D. H. Olson und Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolithe Structure Types", Elsevier, 4. Aufl., London 1996.

- 30 Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter an Stelle des  $\text{Si(IV)}$  teilweise Titan als  $\text{Ti(IV)}$  steht. Diese Titanzeolithe,

- 14 -

insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 0 311 983 oder EP-A 405 978. Außer Silicium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie z. B. Aluminium, Zirkonium, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Gallium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten. In den mit dem erfindungsgemäßen Verfahren vorzugsweise regenerierten Zeolith-Katalysatoren kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob oder ein Gemisch aus zwei oder mehr davon ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium, Zirkonium, Chrom oder Niob zur Summe aus Silicium und Titan und/oder Vanadium und/oder Zirkonium und/oder Chrom und/oder Niob liegt in der Regel im Bereich von 0,01 : 1 bis 0,1 : 1.

Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beispielsweise in der WO 98/55228, WO 98/03394, WO 98/03395, EP-A 0 311 983 oder der EP-A 0 405 978 beschrieben, deren diesbezüglicher Umfang vollumfänglich in den Kontext der vorliegenden Anmeldung einbezogen wird.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich (IR) bei etwa  $960\text{ cm}^{-1}$  identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen  $\text{TiO}_2$ -Phasen unterscheiden.

Dabei sind im einzelnen Titan-, Germanium-, Tellur-, Vanadium-, Chrom-, Niob-, zirkoniumhaltige Zeolithe mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenografischer Zuordnung zur ABW-, ACO-, AEI-, AEL-, AEN-, AET-, AFG-, AFI-, AFN-, AFO-, AFR-, AFS-, AFT-, AFX-, AFY-, AHT-, ANA-, APC-, APD-, AST-, ATN-, ATO-, ATS-, ATT-, ATV-, AWO-, AWW-, BEA-, BIK-, BOG-, BPH-, BRE-, CAN-, CAS-, CFI-, CGF-, CGS-, CHA-, CHI-, CLO-, CON-, CZP-, DAC-, DDR-, DFO-, DFT-, DOH-, DON-, EAB-, EDI-, EMT-, EPI-, ERI-, ESV-, EUO-, FAU-, FER-, GIS-, GME-, GOO-, HEU-, IFR-, ISV-, ITE-, JBW-, KFI-, LAU-, LEV-, LIO-, LOS-, LOV-, LTA-, LTL-, LTN-,

- 15 -

MAZ-, MEI-, MEL-, MEP-, MER-, MFI-, MFS-, MON-, MOR-, MSO-, MTF-, MTN-, MTT-, MTW-, MWW-, NAT-, NES-, NON-, OFF-, OSI-, PAR-, PAU-, PHI-, RHO-, RON-, RSN-, RTE-, RTH-, RUT-, SAO-, SAT-, SBE-, SBS-, SBT-, SFF-, SGT-, SOD-, STF-, STI-, STT-, TER-, THO-, TON-, TSC-, VET-, VFI-, VNI-, VSV-, WIE-, WEN-, YUG-, ZON-

5 Struktur sowie zu Mischstrukturen aus zwei oder mehr der vorgenannten Strukturen zu nennen. Denkbar sind für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ITQ-4, SSZ-24, TTM-1, UTD-1, CIT-1 oder CIT-5. Als weitere titanhaltige Zeolithe sind solche mit der Struktur des ZSM-48 oder ZSM-12 zu nennen.

10 Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Ti-Zeolithe mit MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur eingesetzt. Als weiterhin bevorzugt sind im einzelnen die Ti-enthaltenden Zeolith-Katalysatoren, die im allgemeinen als „TS-1“, „TS-2“, „TS-3“ bezeichnet werden, sowie Ti-Zeolithe mit einer zu  $\beta$ -Zeolith isomorphen Gerüststruktur zu nennen.

15

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren, wie oben beschrieben, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Titansilikalit der Struktur TS-1-Struktur ist.

Überraschenderweise wurde bei der Durchführung des Verfahrens festgestellt, daß durch  
20 die Online-Bestimmung des Gehalts an Wasserstoffperoxid das laufende Syntheseverfahren optimal gesteuert werden kann. Die Bestimmung erfolgt dabei insbesondere im Reaktionsaustrag. Bei einer Synthese mit hintereinandergeschalteten Reaktoren erfolgt die Bestimmung bevorzugt im Reaktionsaustrag entweder in einzelnen, ausgewählten oder aber allen Reaktoren. Dadurch konnte zum einen die Ausbeute  
25 insgesamt, bzw. eines jeden Reaktors sowie die Reinheit des jeweiligen Reaktionsaustrags und somit auch des Produkts optimiert werden. Zum anderen konnte das Sicherheitsrisiko, hervorgerufen durch das im Reaktionsaustrag einer Synthese ohne optimierte Steuerung eventuell vorhandene Wasserstoffperoxid, minimiert werden.



Im Rahmen der vorliegenden Erfindung erfolgt die Bestimmung des Gehalts an Wasserstoffperoxid im Laufe des erfindungsgemäßen Verfahrens weitgehend periodisch, bevorzugt mit einer Frequenz zwischen  $0,5$  und  $100 \text{ h}^{-1}$ . Besonders bevorzugt sind Frequenzen im Bereich zwischen  $1$  und  $60 \text{ h}^{-1}$ .

5

Beispielsweise konnte so aufgrund des Zusammenhangs zwischen folgenden Faktoren:

- der im Reaktor herrschenden Temperatur,
  - dem Umsatz von Wasserstoffperoxid sowie
  - der katalytischen Aktivität des bei der Umsetzung verwendeten Katalysators,
- 10 der auftretenden Desaktivierung des jeweils eingesetzten Katalysators durch kontinuierliche Temperaturerhöhung bzw. Anpassung des pH-Wertes, wie in DE 199 36 547.4 beschrieben, entgegengewirkt werden.

Die für jeden Regulierungsschritt benötigte Temperaturerhöhung wurde durch die in  
15 kurzen Zeitabständen erfolgende Bestimmung des Wasserstoffperoxidgehalts im jeweiligen Reaktionsaustrag bestimmt. Durch die bestehende online Verbindung zwischen der Geräteanordnung zur Bestimmung des Gehalts an Wasserstoffperoxid und der Prozeßsteuerung der Synthesanlage erfolgt die jeweilige Regulierung ohne wesentliche Zeitverzögerung.

20

Folglich kann der Umsatz von Wasserstoffperoxid über weitgehend den gesamten Syntheseprozess gleichbleibend gehalten werden. Dies wirkt sich wiederum positiv auf die Ausbeute und Reinheit des gewünschten Produkts aus.

25 Bei in Reihe oder hintereinander geschalteten Reaktoren ist es im Rahmen der Erfindung selbstverständlich auch möglich, den Gehalt von Wasserstoffperoxid in jedem Reaktor oder im Reaktionsaustrag eines jeden Reaktors durch die entsprechende Anzahl von Geräteanordnungen zur Online-Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid zu

bestimmen. Über eine oder mehrere mit diesen Geräteanordnungen in Verbindung stehenden Datenverarbeitungsanlagen werden der Prozeßsteuerung des jeweiligen Reaktors die dem jeweilig bestimmten Gehalt von Wasserstoffperoxid entsprechenden Steuerbefehle übermittelt. So kann die Prozeßsteuerung bei Bedarf regulierend eingreifen.

5

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Oxidation eines Alkens der erfindungsgemäßen Art, wobei die Umsetzung in mehreren Reaktoren erfolgt. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem, vorzugsweise allen Reaktoren der Gehalt an Wasserstoffperoxid mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens der Online-Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid möglich ist.

10

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren, wie oben beschrieben, zur Umsetzung von Propen zu Propylenoxid mit Wasserstoffperoxid in methanolischer Lösung in Gegenwart eines Titansilikalits mit MFI-Struktur eingesetzt.

15

In einer besonders bevorzugten Ausführung dieser Umsetzung zu Propylenoxid wird in einem ersten Reaktor (Hauptreaktor, beispielsweise Rohrbündelreaktor) Propylen mit Wasserstoffperoxid in Anwesenheit von Methanol, einem basischen Salz und TS-1 als Katalysator umgesetzt.

20

Dabei wird der Reaktionsdruck so gewählt und bei einem Wert konstant gehalten, bei dem während der Umsetzung keine Gasphase vorhanden ist. Die Temperatur wird so gewählt, daß der Wasserstoffperoxidumsatz im Austrag des Reaktors 85 bis 95%, bevorzugt 88 bis 93% beträgt.

25

Da der Katalysator typischerweise im Laufe der Umsetzung deaktiviert wird, muß die Temperatur aus oben genannten Gründen kontinuierlich angepasst werden. In der Regel liegt die benötigte Temperaturerhöhung je nach Reaktionsbedingungen zwischen 0,2 und 1,5°C pro Tag.

Um die zum jeweiligen Syntheszeitpunkt genau benötigte Temperaturerhöhung zu bestimmen, wird, wie oben beschrieben, der Wasserstoffperoxidumsatz in kurzen Zeitabständen bestimmt.

5

Beispielsweise wird der Austrag des ersten Reaktors in einer Destillationskolonne aufgearbeitet, in der mindestens 90%, typischerweise >99% des gebildeten Propylenoxids über Kopf abgetrennt werden.

- 10 Das verbleibende Sumpfprodukt wird mit Propylen und gegebenenfalls mit einem basischen Salz versetzt und in einem zweiten Reaktor (Nachreaktor, beispielsweise ein einfacher Rohr- oder Schacht-Reaktor) umgesetzt. In dem Nachreaktor werden bevorzugt 90 bis 95% des hierbei eingesetzten Wasserstoffperoxids umgesetzt, da bei niedrigeren Umsätzen häufig das auch sicherheitstechnisch problematische Wasserstoffperoxid übrig
- 15 bleibt, bei höheren Umsätzen häufig jedoch die Selektivität der Umsetzung abfällt.

Um den Umsatz im Nachreaktor zu steuern, wird hierbei über die Prozeßsteuerung beispielsweise die Eingangstemperatur oder die Basenmenge, entsprechend dem online bestimmten Gehalt an Wasserstoffperoxid, angepaßt.

20

Die Erfindung soll nunmehr anhand von Beispielen näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

- 25 Vorrichtung zur Online-Bestimmung von Wasserstoffperoxid

Der Gesamtaufbau für die UV/VIS-spektroskopische Online-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Bestimmung besteht aus:

1. einem Dosier- und Steuerungssystem (z.B. Prozeßtitrator der „ADI“-Serie von der Fa. Metrohm) für die automatische Probenahme und Durchführung der Farbreaktion,
2. einer in das Reaktionsgefäß eintauchenden faseroptischen Transmissionssonde, welche über Quarzlichtleitfasern mit
3. einem UV/VIS-Spektrometer (vorzugsweise einem Diodenzeilenspektrometer) zur Spektrenaufnahme verbunden ist sowie
4. einem Computer (PC) für die Spektrenauswertung und  $H_2O_2$ -Konzentrationsberechnung.
5. Die so im Produktstrom ermittelten  $H_2O_2$ -Konzentrationen können anschließend mit Hilfe eines Digital-/Analog-Wandlers als 4-20 mA-Stromsignal auf ein Prozeßleitsystem zur Steuerung der Anlage gegeben werden.

Der schematische Aufbau ist in Figur 1 gezeigt.

15

Die Triggerung des UV/VIS-Spektrometers erfolgt vorzugsweise durch den Prozeßtitrator. In jedes der in den Prozeßtitratoren befindlichen Reaktionsgefäße taucht dann eine ~~Transmissionssonde ein~~. Sind diese Transmissionssonden über Lichtleiter (vorzugsweise aus Quarz) mit einem optischen Mehrkanal-Multiplexer verbunden, so genügt in der Regel ein Spektrometer für die (fast) gleichzeitige Aufnahme der Absorptionsspektren an den verschiedenen Meßstellen.

20

Lothar Grottel  
Kussig

Durchführung der  $H_2O_2$ -Bestimmung:

Über eine Kapillarleitung werden mit Hilfe des Dosiersystems wenige Milliliter Probe (typisch 0,5 – 5 ml je nach Konzentration) aus dem Produktstrom entnommen und in das im Titrator befindliche Reaktionsgefäß überführt. Hierzu wird das Farbreagenz (kommerziell verfügbare Titanylsulfatlösung, ca 5 Gew.-% Ti) (typisch 0,5 – 5 ml) aus einem Vorratsgefäß gegeben. Dabei bildet sich nach kurzer Zeit (typischerweise 1 min) ein gelblicher Titanperoxo-Komplex. Anschließend wird mit einem Lösungsmittel (z.B. destilliertes Wasser, verdünnte Schwefelsäure, etc.) auf ein bestimmtes Volumen (typisch 25 bis 500 ml) aufgefüllt.

30

Für die Aufnahme des UV/VIS-Absorptionsspektrums ist es erforderlich, daß der Meßspalt der Transmissionssonde vollständig in die zu analysierende Lösung eintaucht. Ein typisches UV-Spektrum ist in Figur 2 gezeigt. Als Referenz (= 100% Transmission) dient ein zuvor gegen das Lösungsmittel aufgenommenes Spektrum.

5

Die Umrechnung der gemessenen UV/VIS-Extinktionen in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentrationen erfolgt im Meß- und Auswerteprogramm auf dem Computer mit Hilfe einer Kalibrierfunktion. Dazu wird vorzugsweise die Extinktion im Absorptionsmaximum des Titanylperoxo-Komplexes bei ca. 408 nm verwendet.

10

### Beispiel 2

Ablaufsequenz zur photometrischen Online-Bestimmung von  $\text{H}_2\text{O}_2$

15

Zur Online-Bestimmung von Wasserstoffperoxid im Austrag eines Reaktors zur Epoxidation von Propylen wurde eine Anlage aufgebaut wie im Beispiel 1, Figur 1 beschrieben, die folgende Komponenten beinhaltet:

- 20 - Dosiersystem (ADI 2015 der Fa. Metrohm) mit Steuereinheit und Meßzelle,
- UV/VIS-Diodenzeilenspektrometer (MCS521 der Fa. Zeiss),
- Computer (Spektrometeransteuerung, Auswertung, Datentransfer an PLS),
- Optische Tauchsonde (Fa. Hellma).

25 Die eigentliche Messung erfolgte nach der nachfolgend beschriebenen Sequenz:

1. Entleeren der Meßzelle (Reaktionsgefäß),
2. Befüllung der Meßzelle mit Lösungsmittel (z.B. Wasser) („Nullprobe“),
3. Triggersignal an UV/VIS-Prozeßspektrometer zur Aufnahme des
4. Referenzspektrums mittels Transmissionssonde,
- 30 5. Meßzelle durch absaugen entleeren,
6. Probe (typischerweise 0,5 – 5ml je nach  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration) transferieren

- 21 -

- (Ansaugen der Probe über eine Kapillarleitung aus der Probenahmestelle und dosieren in die Meßzelle),
7. Reagenz (typischerweise 0,5 – 5ml) Titanylsulfatlösung mit ca. 5 Gew.-% Ti je nach  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration wird in die Meßzelle dosiert,
  - 5 8. Pause (wenige Sekunden bei Raumtemperatur) zur Ausbildung des Titanperoxo-Komplexes,
  9. Mit Lösungsmittel (z.B. Wasser) auf bestimmtes Volumen (typischerweise 25 – 500 ml) auffüllen,
  10. Pause,
  - 10 11. Triggersignal an Spektrometer zur Aufnahme des UV/VIS-Absorptionsspektrums der Reaktionslösung,
  12. Auswertungsprogramm am Computer berechnet aus der Extinktion die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration,
  13. Übertragung der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration vom Computer auf das Prozeßleitsystem der
  - 15 14. Entleeren der Meßzelle,
  15. Spülen der Meßzelle mit Lösungsmittel.
- Nach definierter Wartezeit beginnt die Sequenz von Neuem bei Punkt 1.

### 20 Beispiel 3

Die Epoxidation von Propylen mit Wasserstoffperoxid wurde in einem mit Kühlmantel versehenen Rohrreaktor mit 45 mm Durchmesser und 2 m Länge, der mit ca. 620 g eines frischen Epoxidationskatalysators (Titansilicalit TS-1 in Form von Strängen mit 1,5 mm

25 Durchmesser) gefüllt war, durchgeführt. Die Einsatzmengen der einzelnen Edukte waren wie folgt:

Methanol:	1834 g/h
Wasserstoffperoxid (40%ig in Wasser):	332 g/h
Propen:	244 g/h
30 $\text{K}_2\text{HPO}_4$ -Lösung (1.25 Gew.-%ig in Wasser):	4 g/h

Die einzelnen Edukte wurden vor dem Reaktor unter Druck (ca. 20 bar) zusammengeführt und durch den Reaktor geleitet. Die Temperatur des Kühlmediums im Mantelraum betrug am Anfang des Versuchs ca. 30°C. Bei beginnendem Umsatzrückgang wurde die  
5 Temperatur des Kühlmediums so angepaßt, daß ein konstanter Umsatz an Wasserstoffperoxid erzielt wurde. Für die Umsatzbestimmung wurde das Wasserstoffperoxid im Austrag des Reaktors online, wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben, bestimmt.

10 Zusätzlich wurde einmal täglich eine Probe entnommen, die als Vergleich mit der Titanylsulfatmethode offline bestimmt wurde. Die Ergebnisse aus dem Vergleich zwischen der Online- und der Offline-Bestimmung während eines Versuches über fast 800 Stunden sind in Figur 3 gezeigt.

15 Fig. 3 zeigt einen Vergleich zwischen dem mit dem Online- bzw. Offline-Verfahren bestimmten Gehalt von Wasserstoffperoxid im Reaktionsaustrag des im Beispiel beschriebenen Reaktors. (Das Online-Verfahren ist in Fig. 3 mittels einer Linie dargestellt; das Offline-Verfahren mittels kreisförmiger Meßpunkte.)

20 Die gute Übereinstimmung zwischen der Online- und der Offline-Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid zeigt die Qualität der Messung. Eine reine Offline-Bestimmung wäre zur hier angestrebten kontinuierlichen Anpassung der Temperatur bzw. zum Konstanthalten des Wasserstoffperoxid-Umsatzes nicht ausreichend.

**Bezugsziffern Fig. 1**

	1	=	Leitung zur Probeentnahme
5	2	=	Probeentnahmeventile
	3	=	Meßzelle
	4	=	Transmissionssonde
	5	=	Lichtleiter
	6	=	Triggersignal
10	7	=	Spektrometer
	8	=	Lichtquelle
	9	=	Signal proportional zur $H_2O_2$ -Konzentration von Computer- bzw. Datenverarbeitungssystem an Prozeßleitsystem
	10	=	Steuerbefehle von Prozeßleitsystem an Prozeß
15	11	=	Propylenoxid-Anlage
	12	=	Prozeß-Titrator
	13	=	Ablauf
	14	=	Lösungsmittel
	15	=	Farbreagenz



**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Online-Bestimmung des Gehalts von Wasserstoffperoxid in einem  
5 bei einer chemischen Umsetzung anfallenden Gemisch, welches wenigstens die folgenden Stufen umfaßt:
  - (1) Versetzen des Wasserstoffperoxid enthaltenden Gemischs mit wenigstens  
10 einem Reagenz, welches mit Wasserstoffperoxid zur Bildung einer mit optischen Methoden detektierbaren Substanz geeignet ist, unter Bildung der Substanz,
  - (2) Bestimmung des Gehalts der Substanz durch Messung ihrer spezifischen  
15 Absorption in einem dafür geeigneten Wellenlängenbereich.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine  
Reagenz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Metallen der IV. bis IX.  
Nebengruppe des Periodensystems der Elemente.
- 20 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Reagenz ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus einer Titan, Cobalt, Chrom, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal enthaltenden Verbindung.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das  
25 wenigstens eine Reagenz einen Leuco-Farbstoff und eine Peroxidase umfaßt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestimmung des Gehalts der Substanz durch Messung ihrer spezifischen Absorption und/oder Fluoreszenz im UV/VIS -Bereich des Spektrums erfolgt.
- 30 6. Verfahren zur Oxidation eines Alkens, welches die Umsetzung des Alkens mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart eines Katalysators umfaßt, wobei während der Umsetzung der Gehalt an Wasserstoffperoxid im Umsetzungsgemisch online mittels eines Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 bestimmt wird.

- 25 -

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator ein Zeolith-Katalysator ist.
- 5 8. Verfahren nach Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith-Katalysator ein Titansilikalit mit MFI-Struktur ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung Propen mit Wasserstoffperoxid in methanolischer Lösung in Gegenwart  
10 eines Titansilikalits mit MFI-Struktur zu Propylenoxid umgesetzt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei die Umsetzung in mehreren Reaktoren erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einem, vorzugsweise allen Reaktoren der Gehalt an Wasserstoffperoxid mittels eines Verfahrens nach  
15 einem der Ansprüche 1 bis 5 bestimmt wird.

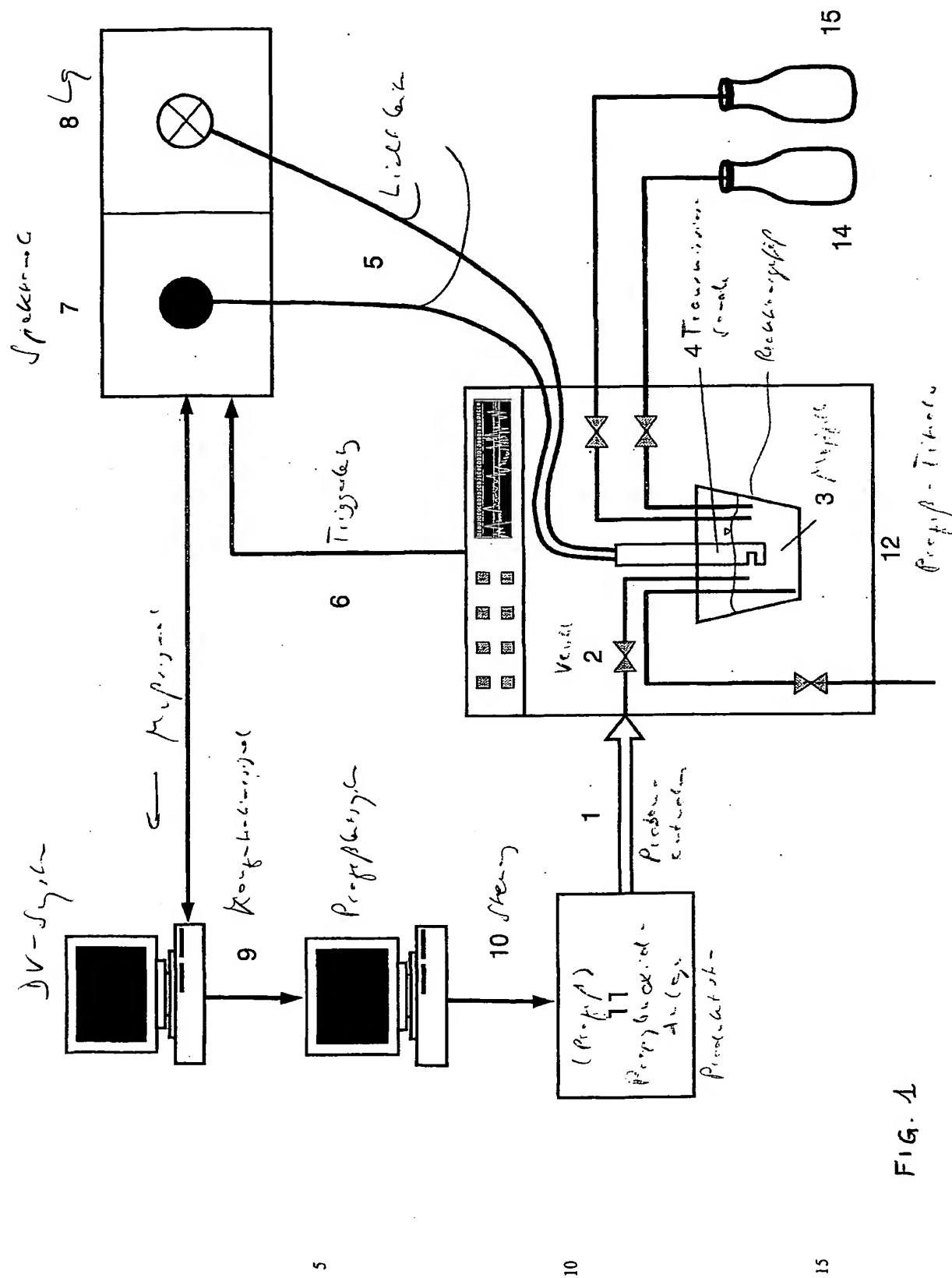


FIG. 1

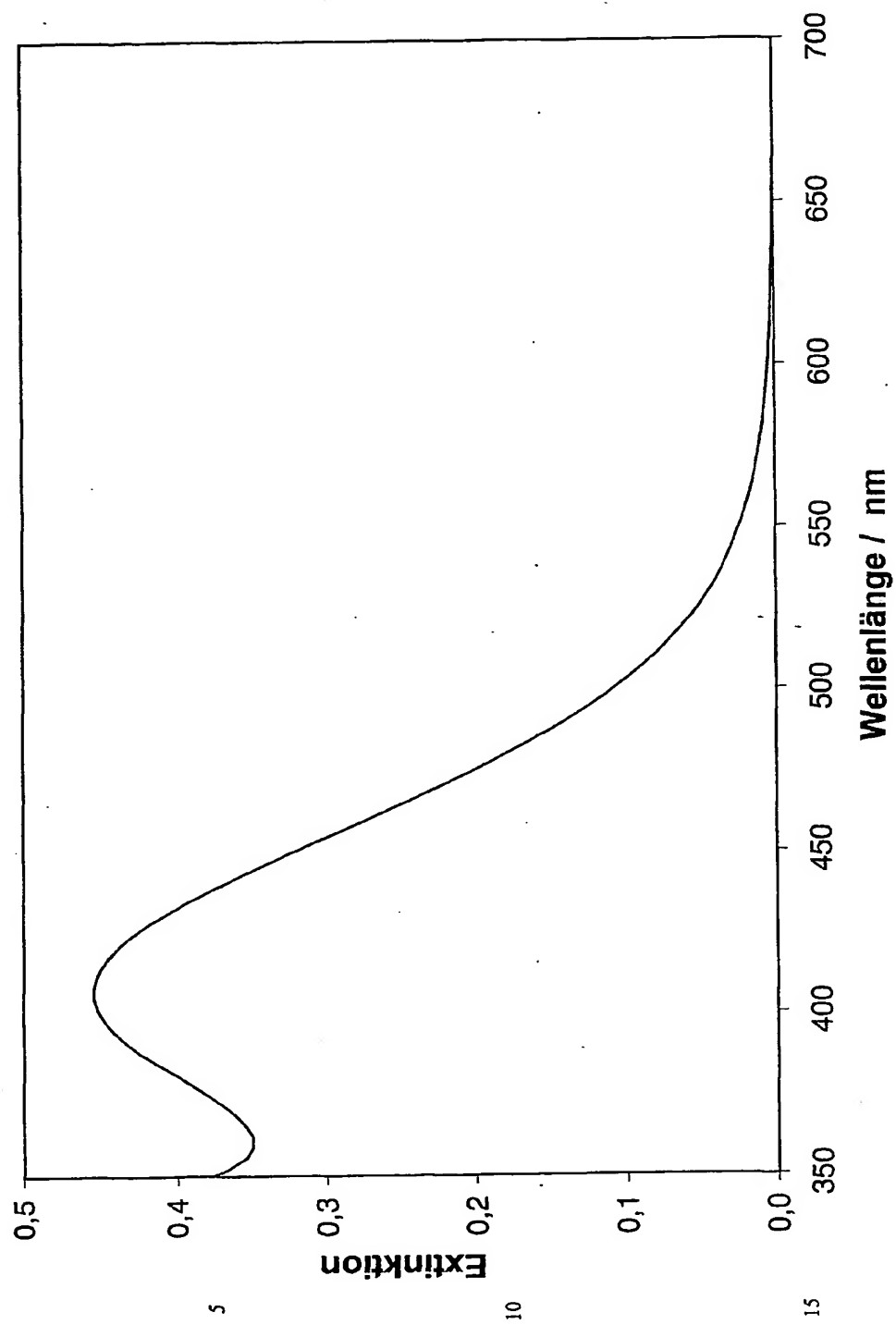


FIG. 2

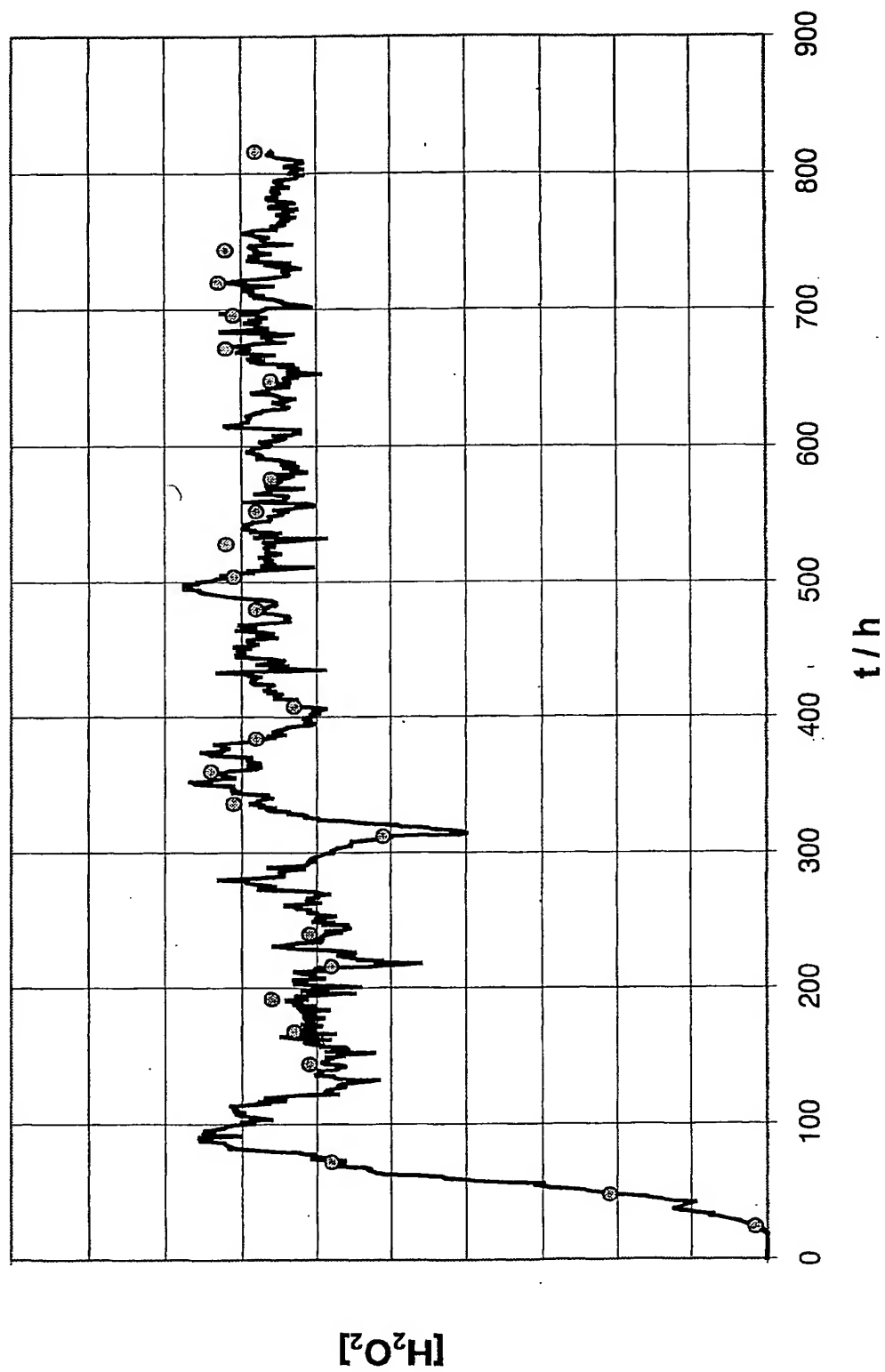


FIG 3

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/063285 A3

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: G01N 31/22,  
C07D 301/12

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/01178

(22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Februar 2002 (05.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 05 528.5 7. Februar 2001 (07.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BASF AKTIENGESellschaft (DE/DE);  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEUERMANN,

Thomas [DE/DE]; R. 4.21, 68161 Mannheim (DE).  
TELES, Joaquim, Henrique [PT/DE]; Reiherstr. 29 a,  
67166 Otterstadt (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg,  
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-An-  
lage 12, 68165 Mannheim (DE).

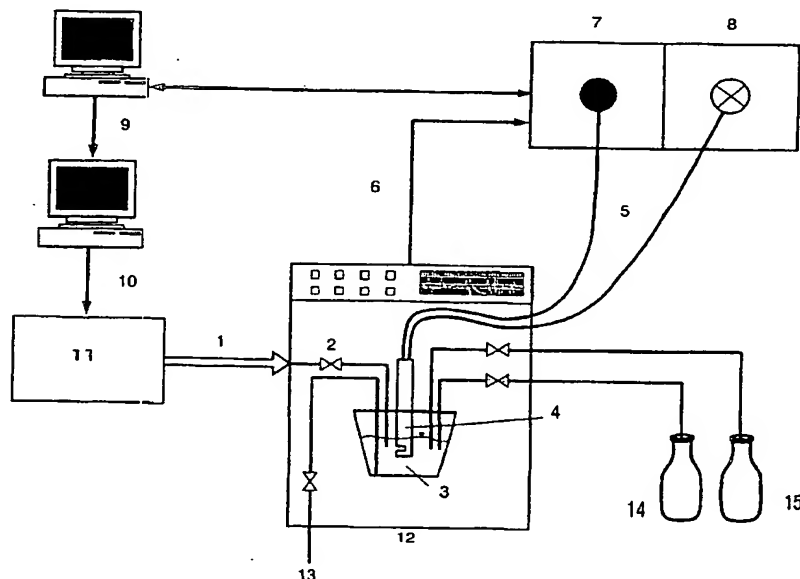
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,  
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE ONLINE DETERMINATION OF HYDROGEN PEROXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ONLINE-BESTIMMUNG VON WASSERSTOFFPEROXID



(57) Abstract: The invention relates to a method for the online determination of the hydrogen peroxide content in a mixture formed during a chemical reaction. The inventive method comprises the following steps: (1) at least one reagent is added to the mixture containing hydrogen peroxide, forming a substance, said reagent combined with hydrogen peroxide being suitable for the formation of a substance which can be detected by means of optical methods, and (2) the content of the substance is determined by measuring its specific absorption in a wavelength range which is suitable therefor.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/063285 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In 1 Application No

PCT/EP 02/01178

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 G01N31/22 C07D301/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G01N C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

PAJ, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 119 (C-579), 23 March 1989 (1989-03-23) & JP 63 291594 A (WAKO PURE CHEM IND LTD), 29 November 1988 (1988-11-29) abstract	1-3,5
X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 207 (C-0941), 18 May 1992 (1992-05-18) & JP 04 036196 A (KIYOUWA MEDETSUKUSU KK), 6 February 1992 (1992-02-06) abstract --- -/-	1,4,5

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 June 2003

Date of mailing of the international search report

27.06.03

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Michalitsch, R

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 02/01178

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

On the basis of the prior review under PCT Rule 40.2(e), no additional fees are to be refunded.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.



No protest accompanied the payment of additional search fees.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT I

Information on patent family members

In International Application No

PCT/EP 02/01178

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63291594	A	29-11-1988	NONE	
JP 04036196	A	06-02-1992	JP 2954661 B2	27-09-1999
SU 1286995	A	30-01-1987	SU 1286995 A1	30-01-1987
EP 0314046	A	03-05-1989	JP 1112155 A	28-04-1989
			JP 2516381 B2	24-07-1996
			AT 106453 T	15-06-1994
			DE 3889845 D1	07-07-1994
			DE 3889845 T2	26-01-1995
			EP 0314046 A2	03-05-1989
			ES 2056870 T3	16-10-1994
			US 4933277 A	12-06-1990
US 5066462	A	19-11-1991	JP 1844828 C	25-05-1994
			JP 5055120 B	16-08-1993
			JP 63137699 A	09-06-1988
US 4670385	A	02-06-1987	CA 1223512 A1	30-06-1987
			DE 3586336 D1	20-08-1992
			DE 3586336 T2	11-02-1993
			EP 0162685 A2	27-11-1985
			JP 60256056 A	17-12-1985
US 6037484	A	14-03-2000	AU 6193299 A	10-04-2000
			BR 9914002 A	24-07-2001
			CA 2342819 A1	30-03-2000
			CN 1319099 T	24-10-2001
			WO 0017178 A1	30-03-2000
			EP 1144398 A1	17-10-2001
			JP 2002526483 T	20-08-2002
EP 0712852	A	22-05-1996	US 5646314 A	08-07-1997
			AT 199014 T	15-02-2001
			CA 2162410 A1	17-05-1996
			CN 1131152 A ,B	18-09-1996
			DE 69520025 D1	08-03-2001
			DE 69520025 T2	19-07-2001
			EP 0712852 A1	22-05-1996
			ES 2154321 T3	01-04-2001
			JP 8225556 A	03-09-1996
			RU 2154641 C2	20-08-2000

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 198738  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class E24, Page 2, AN 1987-269288  XP002218810  &amp; SU 1 286 995 A (EXP METEDROLOGY INS),  30. Januar 1987 (1987-01-30)  Zusammenfassung</p>	1,4,5
X	<p>EP 0 314 046 A (DAIICHI PURE CHEMICALS CO  LTD) 3. Mai 1989 (1989-05-03)  Seite 3, Zeile 40 -Seite 4, Zeile 56  Beispiele 1-6</p>	1-3,5
X	<p>US 5 066 462 A (KAWASAKI KAZUYA ET AL)  19. November 1991 (1991-11-19)  Spalte 1, Zeile 52 -Spalte 2, Zeile 62</p>	1,4,5
X	<p>US 4 670 385 A (BABB BRUCE E ET AL)  2. Juni 1987 (1987-06-02)  Spalte 2, Zeile 64 -Spalte 3, Zeile 66  Tabelle 1  Beispiele 1-4  Anspruch 19</p>	1,4,5
X	<p>US 6 037 484 A (GREY ROGER A)  14. März 2000 (2000-03-14)  Zusammenfassung  Spalte 1, Zeile 54 -Spalte 2, Zeile 61  Spalte 3, Zeile 30-40  Spalte 7, Zeile 15-27  Beispiel 1</p>	6-10
X	<p>EP 0 712 852 A (ARCO CHEM TECH)  22. Mai 1996 (1996-05-22)  Seite 1 -Seite 2  Seite 7  Beispiele 1-13</p>	6-10

## WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1-5

Verfahren zur Bestimmung des Gehaltes an Wasserstoffperoxid, wobei das Verwendete Reagens einen Leuco Farbstoff beinhaltet.

2. Ansprüche: 6-10

Verfahren zur Oxidation eines Alkens gekennzeichnet durch die Verwendung eines Zeolith Katalysators.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**